

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072472

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C03C 3/087

C03C 3/093

H01J 17/16

(21)Application number : 10-236971

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : KOYAMA AKIHIRO

YOSHII TETSURO

TANAKA HIROYUKI

(54) HEAT-RESISTANT GLASS COMPOSITION AND PLASMA DISPLAY PANEL USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition which has a strain point and expansion coefft. suitable for a glass substrate of a plasma display panel and which can be molten and formed by a floating method.

SOLUTION: This composition comprises, by wt.%, 50 to 54.9 SiO<sub>2</sub>, 10.5 to 18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 to 6 ZrO<sub>2</sub>, 0 to 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 1 Li<sub>2</sub>O, 0 to 10 Na<sub>2</sub>O, 0 to 15 K<sub>2</sub>O, 0 to 8 MgO, 4 to 8 CaO, 0 to 4 SrO, 3 to 12 BaO, 0 to 3 TiO<sub>2</sub>, 0 to 2 ZnO, 0 to 1 SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\geq 70.1$  SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>, 6 to 19 Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O, and 10 to 19 MgO+CaO+SrO+BaO. The composition has 75 to 95×10<sup>-7</sup>/°C average expansion coefficient from 50°C to 240°C,  $\geq 650^\circ\text{C}$  transition temp.,  $\leq 1,600^\circ\text{C}$  melting temp.,  $\leq 1,135^\circ\text{C}$  devitrification temp. and the devitrification temp. is lower than the working temp.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] It displays by weight % and is the following presentation. SiO<sub>2</sub>: 50-54.9aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10.5-18ZrO<sub>2</sub>: 1-6B-2O<sub>3</sub>: 0-3Li<sub>2</sub>O: 0-1Na<sub>2</sub>O: 0-10K<sub>2</sub>O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-4BaO:3-12TiO<sub>2</sub>:0-3ZnO:0-2SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-1SiO<sub>2</sub>+aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>:70.1Li<sub>2</sub> O+NaaO+K<sub>2</sub>O:6-19 MgO+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and A heat-resisting-glass constituent whose transition point an average expansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 95x10<sup>-7</sup>/degree C, and is 650 degrees C or more.

[Claim 2] A heat-resisting-glass constituent according to claim 1 with which melting temperature is characterized by 1600 degrees C or less and devitrification temperature having 1135 degrees C or less and devitrification temperature lower than working temperature.

[Claim 3] It displays by weight % and is the following presentation. SiO<sub>2</sub>: 52.5-54.5aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 11.0-15ZrO<sub>2</sub>: 2.5-5.5B-2O<sub>3</sub>: 0-2Li<sub>2</sub>O: 0-0.5Na<sub>2</sub>O: 4-7K<sub>2</sub>O: 4-10MgO: more than 0-6CaO:4-7SrO:0-4BaO:4-9TiO<sub>2</sub>:0-1ZnO:0-1SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-1SiO<sub>2</sub>+aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>:70.5Li<sub>2</sub> O+Na<sub>2</sub> O+K<sub>2</sub>O:9-15 MgO+CaO+SrO+BaO:12-19 -- and A heat-resisting-glass constituent according to claim 1 or 2 characterized by for an average expansion coefficient of 50-350 degrees C being 80 - 90x10<sup>-7</sup>/degree C, and the transition point being 660 degrees C or more.

[Claim 4] A heat-resisting-glass constituent according to claim 1 to 3 characterized by making specific gravity or less into 2.75.

[Claim 5] A plasma display panel which has a substrate which consists of a heat-resisting-glass constituent according to claim 1 to 4.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the glass constituent suitably used as glass substrates, such as displays, such as a liquid crystal display panel, an electroluminescence display panel, a plasma display panel (it is called Following PDP), a field emission display panel, and a fluorescent indicator tube, especially a substrate for PDP about the heat-resistant glass constituent which has the transition point higher than an expansion coefficient comparable as the glass of a soda lime silica presentation used as a windowpane for construction, and the transition point which the glass has.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the presentation of the glass substrate used for a display, various constituents are indicated according to the format of a display. PDP attracts attention by the large area as a display for wall tapestry Hi-Vision TV of a direct viewing type, and, as for the glass substrate for PDP, the glass plate of the soda lime silica presentation for general construction has been used conventionally. At the manufacturing process of PDP, hot heat treatment of the range of 500-600 degrees C is made at the production process which performs baking of the electrode to a glass substrate top, formation of a dielectric, formation of a septum, formation of a fluorescent substance, etc.

[0003] In case the heat shrink of the glass substrate generated in these heat treatment processes sets the pattern of a display at degree production process, it causes a location gap at the time of making the glass substrate on a side front, and the glass substrate on a background rival. For this reason, in order to manufacture large-sized or high definition PDP, it is required to manage the value of the rate of a heat shrink of a glass substrate and its dispersion. Since an insulating paste, a sealing frit, etc. are used for the further above-mentioned heat treatment, it is required that these and coefficient of thermal expansion should match a glass substrate. for this reason, the average coefficient of thermal expansion of 50-350 degrees C of a glass substrate -- about  $75-95 \times 10^{-7} / \text{degree C}$  --  $80 - 90 \times 10^{-7} / \text{degree C}$  is required preferably. In order to make small contraction of the size of the glass by heat treatment, it is necessary to use the high glass of the transition point.

[0004] Although the alkali-free-glass substrate used for a liquid crystal display has the high transition point, since the expansion coefficient is small, it does not fit the use of PDP. Although the glass of the above-mentioned soda lime silica presentation used conventionally is manufactured on the other hand with the float glass process (how to slush dissolution glass on tin bath and fabricate it to tabular) which can manufacture the glass plate of a large area cheaply in large quantities and the value of an expansion coefficient fills the demand for PDP, the transition point is about 550 degrees C, and if 500-600-degree C heat treatment is performed, a big heat shrink will be produced, and it cannot be told to large-sized or high definition PDP that it is not necessarily suitable. It is because heat deformation cannot take place easily that a glass transition point is higher than the heat treatment temperature at the time of PDP manufacture 50 degrees C or more.

[0005] In order to solve the above-mentioned trouble, the glass constituent with which the expansion coefficient was [ the transition point ] suitable for the use of PDP above 660 degrees C is indicated by

JP,9-255355,A, JP,9-255356,A, JP,9-301732,A, and JP,9-301733,A.

[0006] Since [ with little SiO<sub>2</sub> ] the glass currently indicated by JP,9-255355,A and JP,9-255356,A has many alkaline earth oxides, devitrification temperature is quite higher than working temperature, shaping by the float glass process is difficult for it, and since specific gravity is over 3.0, it is not practical as a substrate for PDP. Moreover, the glass of the indication to JP,9-301732,A or JP,9-301733,A has light specific gravity, and although devitrification temperature is lower than the transition point, since melting temperature is near and working temperature is 1200 degrees C or more, it is difficult [ it ] for 1700 degrees C at a float glass process melting and to fabricate.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to obtain the glass constituent which has the thermal resistance which was obtained in order to solve the trouble which the above-mentioned glass constituent has, was suitable for melting by the float glass process, and shaping, and was especially suitable for PDP, and an expansion coefficient.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Claim 1 is displayed by weight % and is the following presentation. SiO<sub>2</sub>: 50-54.9aluminum2O<sub>3</sub>: 10.5-18ZrO<sub>2</sub>: 1-6B-2O<sub>3</sub>: 0-3Li<sub>2</sub>O: 0-1Na<sub>2</sub>O: 0-10K<sub>2</sub>O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-4BaO:3-12TiO<sub>2</sub>:0-3ZnO:0-2SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-1SiO<sub>2</sub>+aluminum2O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>:70.1Li<sub>2</sub>O+NaaO+K<sub>2</sub>O:6-19 MgO+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and It is the heat-resisting-glass constituent whose transition point an average expansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 95x10<sup>-7</sup>/degree C, and is 650 degrees C or more.

[0009] Claim 2 is characterized by melting temperature of glass having [ 1600 degrees C or less and devitrification temperature ] 1135 degrees C or less and devitrification temperature lower than working temperature in claim 1.

[0010] Claim 3 is displayed by weight % in claims 1 or 2, and is the following presentation. SiO<sub>2</sub>: 52.5-54.5aluminum2O<sub>3</sub>: 11.0-15ZrO<sub>2</sub>: 2.5-5.5B-2O<sub>3</sub>: 0-2Li<sub>2</sub>O: 0-0.5Na<sub>2</sub>O: 4-7K<sub>2</sub>O: 4-10MgO: more than 0-6CaO:4-7SrO:0-4BaO:4-9TiO<sub>2</sub>:0-1ZnO:0-1SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-1SiO<sub>2</sub>+aluminum2O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>:70.5Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O:9-15 MgO+CaO+SrO+BaO:12-19 -- and It is characterized by for an average expansion coefficient of 50-350 degrees C being 80 - 90x10<sup>-7</sup>/degree C, and the transition point being 660 degrees C or more.

[0011] Claim 4 is characterized by making specific gravity or less into 2.75 in either of claims 1-3.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The reason for presentation limitation in this invention is as follows. SiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub> is the network former of glass. At less than 50 % of the weight, the transition point of glass becomes low. On the other hand, at 55 % of the weight or more, dissolution nature worsens and shaping with a float glass process becomes difficult. Therefore, 50 - 54.9 % of the weight and further 52.5 - 54.5% of the weight of a range is used suitably.

[0013] aluminum2O<sub>3</sub>:aluminum 2O<sub>3</sub> is a component effective in getting the transition point of glass. At less than 10.5 % of the weight, the transition point of glass falls, and if 18 % of the weight is exceeded on the other hand, devitrification will become easy to take place. Therefore, 10.5 - 18 % of the weight and further 11 - 15% of the weight of a range is used suitably.

[0014] ZrO<sub>2</sub>: ZrO<sub>2</sub> is a component effective in getting the transition point of glass like aluminum 2O<sub>3</sub>. Moreover, there is an operation which suppresses generating of devitrification compared with aluminum 2O<sub>3</sub>. At less than 1 % of the weight, the effect of the improvement in the transition point of glass is not seen, but if 6 % of the weight is exceeded on the other hand, it remains as a non-dissolved component in melting glass. Therefore, 1 - 6 % of the weight and further 2.5 - 5.5% of the weight of a range is used suitably.

[0015] Improvement in weatherability is aimed at by making the content of SiO<sub>2</sub>+aluminum2O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>+aluminum2O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> into 70.1 % of the weight or more. It is desirable to consider as 70.5 more % of the weight or more.

[0016] B-2O<sub>3</sub>: Although B-2 O<sub>3</sub> is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. However, if 5 % of the weight is exceeded, coefficient of thermal expansion will become

small. Therefore, further 0 - 2 % of the weight is used suitably zero to 5% of the weight.

[0017] Although  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}$  is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. However, if 1 % of the weight is exceeded, the transition point of glass will fall too much. Moreover, devitrification becomes easy to take place by the interaction with aluminum  $2\text{O}_3$ . Therefore, 0 - 1 % of the weight and further 0 - 0.5% of the weight of a range is used suitably.

[0018] Although  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  is not an indispensable component, it is effective also in making an expansion coefficient it to be not only effective on a dissolution disposition, but increase. Furthermore, the volume resistivity of glass is raised by the interaction with  $\text{K}_2\text{O}$ . Moreover, unlike  $\text{Li}_2\text{O}$ , it is [ devitrification ] lifting-easy with an interaction with aluminum  $2\text{O}_3$ , and does not carry out. However, if 10 % of the weight is exceeded, the transition point will fall too much. Therefore, 0 - 10 % of the weight and further 4 - 7% of the weight of a range is used suitably.

[0019] Although  $\text{K}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$  is not an indispensable component like  $\text{Na}_2\text{O}$ , it is effective also in making an expansion coefficient it to be not only effective on a dissolution disposition, but increase. Furthermore, the volume resistivity of glass is raised by the interaction with  $\text{Na}_2\text{O}$ . Moreover, unlike  $\text{Li}_2\text{O}$ , it is [ devitrification ] lifting-easy with an interaction with aluminum  $2\text{O}_3$ , and does not carry out. However, if 15 % of the weight is exceeded, the transition point will fall too much. Therefore, 0 - 15 % of the weight and further 4 - 10% of the weight of a range is used suitably.

[0020]  $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  is related to especially the total quantity making an expansion coefficient increase with regards to dissolution nature. At less than 6 % of the weight, an expansion coefficient becomes [ the total quantity ] small, and devitrification becomes easy to take place. On the other hand, if 19 % of the weight is exceeded, the transition point will fall or devitrification will become easy to take place. Therefore, 6 - 19 % of the weight and further 9 - 15% of the weight of a range is used suitably.

[0021] Although  $\text{MgO}:\text{MgO}$  is not an indispensable component, it is effective in it being not only effective on a dissolution disposition, but getting the transition point. However, if 8 % of the weight is exceeded, devitrification will become easy to take place. Therefore, 0 - 8 % of the weight and further 0 - 6% of the weight of a range is used suitably.

[0022]  $\text{CaO}:\text{CaO}$  is effective in it being not only effective on a dissolution disposition like  $\text{MgO}$ , but getting the transition point. Less than 4 % of the weight is not enough as the effect. On the other hand, if 8 % of the weight is exceeded, devitrification will become easy to take place. Therefore, 4 - 8 % of the weight and further 4 - 7% of the weight of a range is used suitably.

[0023] Although  $\text{SrO}:\text{SrO}$  is not an indispensable component, it is effective in it being not only effective on a dissolution disposition, but getting the transition point. However, specific gravity becomes large while devitrification will become easy to take place, if 4 % of the weight is exceeded. Therefore, 0 - 4% of the weight of a range is used suitably.

[0024]  $\text{BaO}:\text{BaO}$  is effective on a dissolution disposition. However, less than 3 % of the weight is not enough as the effect. On the other hand, specific gravity will become large if 12 % of the weight is exceeded. Therefore, 0 - 12 % of the weight and further 4 - 9% of the weight of a range is used suitably.

[0025]  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}:\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  is related the dissolution disposition top of glass. At less than 10 % of the weight, desired dissolution nature is not obtained with the total quantity. On the other hand, it will become easy to devitrify if 19 % of the weight is exceeded. Therefore, 10 - 19 % of the weight and further 12 - 19% of the weight of a range is used suitably.

[0026]  $\text{TiO}_2$ : Although  $\text{TiO}_2$  is not an indispensable component, an effect is in the improvement in chemical durability. Since glass will color if 3 % of the weight is exceeded, it is not desirable. Therefore, 0 - 3 % of the weight and further 0 - 1% of the weight of a range is used suitably.

[0027] Although  $\text{ZnO}:\text{ZnO}$  is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. However, if 2 % of the weight is exceeded, volatilization will shorten the life of a glass melting furnace greatly. Therefore, 0 - 2 % of the weight and further 0 - 1% of the weight of a range is used suitably.

[0028] Although  $\text{SO}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{SO}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$  is not an indispensable component, it is used as a clarifier. As the amount used, 1 or less % of the weight is desirable.

[0029] In this invention, in order to adjust the permeability of glass and to raise the display contrast of PDP, oxides, such as V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, Ru, and Ce, may be added as a coloring component.

[0030] In order to make it match with expansion coefficients, such as a sealing frit used when manufacturing PDP, it is required for the average expansion coefficient of 50-350 degrees C to be  $75 - 95 \times 10^{-7}/\text{degree C}$ . The range of further  $80 - 90 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  is desirable. Moreover, in order to press down the heat shrink in heat treatment in the manufacturing process of PDP below to tolerance, 650 degrees C or more are required for the transition point, and its 660 degrees C or more are desirable.

[0031] Next, an example and the example of a comparison explain this invention.

Raw materials for glass were prepared so that it might become the target system of a table 1 about an example glass component. At this time, Glauber's salt was used as a clarifier. The prepared batch was thrown into the crucible, and at 1600 degrees C, it fused for 4 hours, and it is being begun to carry out back wash and cooled. Thus, the melting temperature (temperature with a viscosity of 102P) of the obtained glass sample, working temperature (temperature with a viscosity of 104P), devitrification temperature, an expansion coefficient, and the transition point were measured.

[0032] It was made for measurement of melting temperature and working temperature to be the following. Glass was put into the 70 cc platinum crucible, and it fused at 1600 degrees C, and considered as the measurement sample. This sample was set in the sample reduction type elevated-temperature viscosity measuring device, the platinum ball was hung in the melting glass of a sample, when reducing a sample the whole container, the viscous drag concerning a platinum ball was measured as a load, and it asked for the viscosity in each temperature. The relation between temperature and viscosity was measured in the 900-1600-degree C temperature requirement.

[0033] It was made for measurement of devitrification temperature to be the following. 25g of glass grains which ground glass and stopped on the 1000-micrometer sieve through the 2830-micrometer sieve is measured, the boat made from platinum with width of face of 12mm, a length [ of 200mm ], and a depth of 9mm is covered with the above-mentioned glass grain, and it holds for 2 hours in the furnace by which a temperature setup was carried out so that it might have a suitable temperature gradient for the length direction of a boat. After carrying out natural radiationnal cooling of the platinum boat taken out from the furnace, the 50 times as many telescope as this was used, the glass on a platinum boat was observed, and it considered as devitrification temperature with the maximum temperature which devitrification has generated.

[0034] It was made for measurement of an expansion coefficient to be the following. The rod of the shape of a cylinder with a diameter [ of 5mm ] and a height of 15mm was produced, from 25 degrees C to the yield point of glass, temperature and the relation of the elongation of glass were measured and the expansion coefficient between 50 degrees C and 350 degrees C was measured.

[0035] It was made for measurement of the transition point to be the following. The tangent was drawn before and behind the folding point of the beginning of the expansion curve at the time of expansion coefficient measurement, and temperature equivalent to the intersection of two tangents was made into the transition point.

[0036] The measurement result of each property was shown in a table 1. As shown in a table 1, the melting temperature of each glass constituent of an example 1 - an example 6 is less than 1600 degrees C, and the relation between working temperature ( $T_w$ ) and devitrification temperature ( $T_l$ ) is  $T_w - T_l \geq 15$  degree C. Moreover, the transition point of glass was 660 degrees C or more, and the average expansion coefficient of 50-350 degrees C was  $80 - 90 \times 10^{-7}/\text{degree C}$ . That is, these glass presentations had good matching with expansion coefficients, such as a sealing frit used at the time of manufacture of PDP, and it became clear that it was suitable as a glass substrate of displays, such as PDP.

[0037] In addition, the cable address of a table 1 and a table 2 is as follows.

N. W.F(network former) =  $\text{SiO}_2 + \text{aluminum}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \text{R}_2 \text{O} = \text{Li}_2 \text{O} + \text{Na}_2 \text{O} + \text{K}_2 \text{O} \text{R}' \text{O} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  [0038]

[A table 1]

===== item An example 1 2 3 4 5 6 -----

----- Melting temperature (degree C) 1587 1562 1562 1583 1592 1564 working temperature (degree C) 1156 1147 1163 1164 The 1180 1164 transition point (degree C) 671 669 683 687 669685 devitrification temperature (degree C) 1112 1110 1113 1115 1102 1121 expansion coefficients (x10-7/degree C) 86.4 88.3 85.982.6 88.084.6 specific-gravity (g/mm3) 2.712.74 2.72 2.74 2.71 2.73 -----  
----- SiO2 53.5 53.0 54.0 53.0 54.0 54.0aluminum 2O314.0 13.0 13.0 13.0 12.0 13.0ZrO2 3.0 5.0 5.0 5.0 5.0 4.0 B-2s O3 0.0 0.0 0.1 0.0 0.0 0.0Li2O 0.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0Na2O 5.4 6.0 5.5 5.0 4.5 5.0K2O 5.0 5.5 5.5 6.0 7.5 5.0MgO 3.52.5 4.02.0 5.0 4.4CaO 4.04.0 4.46.0 4.0 4.5SrO(s) 3.5 4.0 3.5 3.51.0 4.0BaO 8.07.0 5.0 6.4 7.0 6.0TiO2 0.00.0 0.00.1 0.00.0ZnO 0.0 0.0 0.0 0.0 0.00.1N.W.F 70.5 71.0 72.0 71.0 71.0 71.0R2O 10.5 11.5 11.0 11.0 12.0 10.0 R'O 19.0 17.5 16.9 17.9 17.0 18.9----- [0039]

[A table 2]

===== item Example 1 of a comparison Example 2 of a comparison Example 3 of a comparison The example 4 of a comparison ----- Melting temperature (degree C) 1222 1256 1690 1663 working temperature (degree C) 924 951 1220 The 1203 transition points (degree C) 666 670 675 660 devitrification temperature (degree C) 1321 1265 1197 1188 expansion coefficients (x10-7/degree C) 82.0 87.0 87.0 81.0 specific gravity (g/mm3) 3.05 3.42 2.422.50 ----- SiO2 43.0 37.062.8 63.4aluminum 2O39.0 12.0 16.57.9ZrO(s)2 0.00.0 0.00.0 B-2 O3 0.0 0.0 0.0 0.0Li2O 0.0 0.0 0.0 0.0Na2O 1.0 1.0 6.7 1.9K2O 0.0 0.0 10.2 13.2MgO(s) 7.5 5.0 3.4 3.8CaO(s) 7.5 5.0 0.3 7.8SrO(s) 16.0 20.0 0.0 0.8BaO(s) 16.0 20.00.0 1.2TiO2 0.0 0.0 0.0 0.0ZnO0.0 0.0 0.0 0.0N.W.F 52.0 49.0 79.3 71.3R2O 1.0 1.016.9 15.1 R'O 47.0 50.0 3.7 13.6----- [0040] The glass constituent of the example 1 of a comparison shown in the example table 2 of a comparison - the example 4 of a comparison was produced by the same method as an example, and the melting temperature of the obtained glass sample, working temperature, devitrification temperature, the transition point, and coefficient of thermal expansion were measured. Each property was measured by the same method as an example. It is glass which the glass of the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison is a presentation currently indicated by JP,9-255355,A and JP,9-255356,A, respectively, and devitrification temperature is high 200 degrees C or more to working temperature, and is easy to devitrify, and it turned out with the float glass process that melting and fabricating are difficult glass. Moreover, specific gravity is over 3.0 and it turned out that it is not desirable as glass for PDP with which lightweight-ization is demanded. [0041] On the other hand, although devitrification temperature of specific gravity is low small to working temperature at the presentation currently indicated by JP,9-301732,A and JP,9-301733,A, respectively, since melting temperature is [ working temperature ] 1200 degrees C or more at about 1700 degrees C, the glass of the example 3 of a comparison and the example 4 of a comparison is difficult melting by the dissolution furnace of a float glass process.

[0042]

[Effect of the Invention] Since the transition point is high, the glass constituent of this invention can control small the amount of heat shrinks of the glass produced by heat treatment received by the PDP manufacturing process, when it uses as a glass substrate for PDP. For this reason, the thermal stability of the size of glass required for large-sized or high definition manufacture of PDP is securable. Moreover, the glass substrate which consists of a glass constituent of this invention has good thermal matching with members, such as a glass frit already used for manufacture of PDP since the value of an expansion coefficient is predetermined within the limits, and PDP which is reliable by an airtight etc. can be manufactured.

[0043] Furthermore, since melting temperature, devitrification temperature, and working temperature are chosen as the predetermined range, the glass constituent of this invention can be fused without producing melting defects, such as devitrification object generation, with a float glass process, and can fabricate it to tabular.

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-72472

(P2000-72472A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームト* (参考)
C03C 3/087		C03C 3/087	4G062
3/093		3/093	5C040
H01J 17/16		H01J 17/16	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-236971	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22)出願日	平成10年8月24日(1998.8.24)	(72)発明者	小山 昭浩 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(72)発明者	吉井 哲朗 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(74)代理人	100069084 弁理士 大野 精市

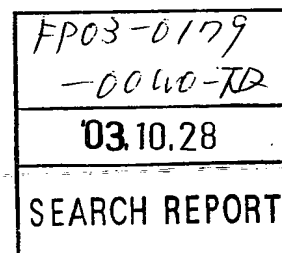
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性ガラス組成物およびそれを用いたプラズマディスプレイパネル

## (57)【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネル用のガラス基板に適した歪点と膨張率を有するガラスで、フロート法により溶解、成形できるガラス組成物はなかった。

【解決手段】 重量%で表示して下記の組成であり、 $\text{SiO}_2$ : 50~54.9、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10.5~18、 $\text{ZrO}_2$ : 1~6、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 0~3、 $\text{Li}_2\text{O}$ : 0~1、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0~10、 $\text{K}_2\text{O}$ : 0~15、 $\text{MgO}$ : 0~8、 $\text{CaO}$ : 4~8、 $\text{SrO}$ : 0~4、 $\text{BaO}$ : 3~12、 $\text{TiO}_2$ : 0~3、 $\text{ZnO}$ : 0~2、 $\text{SO}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 0~1、 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ : 70.1以上、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ : 6~19、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ : 10~19、かつ、50~350℃の平均膨張率が $75\sim95\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、転移点が650℃以上、熔融温度が1600℃以下、失透温度が1135℃以下、失透温度が作業温度よりも低くしたガラス組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して下記の組成であり、

$\text{SiO}_2$ : 50~54.9

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10.5~18

$\text{ZrO}_2$ : 1~6

$\text{B}_2\text{O}_3$ : 0~3

$\text{Li}_2\text{O}$ : 0~1

$\text{Na}_2\text{O}$ : 0~10

$\text{K}_2\text{O}$ : 0~15

$\text{MgO}$ : 0~8

$\text{CaO}$ : 4~8

$\text{SrO}$ : 0~4

$\text{BaO}$ : 3~12

$\text{TiO}_2$ : 0~3

$\text{ZnO}$ : 0~2

$\text{SO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ : 0~1

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ : 70.1以上

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 6~19

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 10~19

かつ、50~350℃の平均膨張率が $75 \sim 95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、転移点が650℃以上である耐熱性ガラス組成物。

【請求項2】 熔融温度が1600℃以下、失透温度が1135℃以下、失透温度が作業温度よりも低いことを特徴とする請求項1に記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項3】 重量%で表示して下記の組成であり、

$\text{SiO}_2$ : 52.5~54.5

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11.0~15

$\text{ZrO}_2$ : 2.5~5.5

$\text{B}_2\text{O}_3$ : 0~2

$\text{Li}_2\text{O}$ : 0~0.5

$\text{Na}_2\text{O}$ : 4~7

$\text{K}_2\text{O}$ : 4~10

$\text{MgO}$ : 0~6

$\text{CaO}$ : 4~7

$\text{SrO}$ : 0~4

$\text{BaO}$ : 4~9

$\text{TiO}_2$ : 0~1

$\text{ZnO}$ : 0~1

$\text{SO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ : 0~1

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ : 70.5以上

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 9~15

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 12~19

かつ、50~350℃の平均膨張率が $80 \sim 90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、転移点が660℃以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項4】 比重を2.75以下としたことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の耐熱性

ガラス組成物からなる基板を有するプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建築用の窓ガラスとして用いられるソーダライムシリカ組成のガラスと同程度の膨張率と、そのガラスが有する転移点より高い転移点を有する耐熱性のガラス組成物に関し、液晶ディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ10 パネル、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという）、フィールドエミッションディスプレイパネルおよび蛍光表示管等の表示装置等のガラス基板、特にPDP用の基板として好適に用いられるガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 表示装置に用いられるガラス基板の組成は、表示装置の形式に応じて種々の組成物が開示されている。PDPは大面积で直視型の壁掛けハイビジョンTV用表示装置として注目されており、PDP用のガラス20 基板は、従来一般建築用のソーダライムシリカ組成のガラス板が用いられてきた。PDPの製造工程では、ガラス基板上への電極の焼き付け、誘電体の形成、隔壁の形成および蛍光体の形成等を行う工程で、500~600℃の範囲の高温の熱処理がなされる。

【0003】 これらの熱処理工程で発生するガラス基板の熱収縮は、次工程で表示のパターンを合わせる際、また表側のガラス基板と裏側のガラス基板とを張り合わせる際の位置ずれの原因となる。このため、大型もしくは高精細のPDPを製造するには、ガラス基板の熱収縮率30 の値、およびそのばらつきを管理することが必要である。さらに上記の熱処理には、絶縁ペースト、シーリングフリット等が用いられるので、ガラス基板はこれらと熱膨張率がマッチングすることが要求される。このため、ガラス基板の50~350℃の平均熱膨張率は、 $75 \sim 95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $80 \sim 90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ が要求される。熱処理によるガラスの寸法の収縮を小さくするには、転移点の高いガラスを使用する必要がある。

【0004】 液晶表示装置に用いられる無アルカリガラス40 基板は、高い転移点を有するが膨張率が小さいため、PDPの用途には適さない。一方、従来用いられてきた上記ソーダライムシリカ組成のガラスは、大面积のガラス板を大量安価に製造できるフロート法（溶解ガラスを錫浴上に流し込んで板状に成形する方法）で製造されており、膨張率の値はPDP用の要求を満たすが、転移点は550℃程度であり、500~600℃の熱処理を行うと大きな熱収縮を生じ、大型もしくは高精細のPDPには必ずしも適しているとは言えない。ガラス転移点がPDP製造時の熱処理温度よりも50℃以上高いこと50 は、熱変形が起りにくいからである。

【0005】上記の問題点を解決するために、特開平9-255355号公報、特開平9-255356号公報、特開平9-301732号公報および特開平9-301733号公報には、転移点が660℃以上で膨張率がPDPの用途に適したガラス組成物が開示されている。

【0006】特開平9-255355号公報や特開平9-255356号公報に開示されているガラスは、SiO<sub>2</sub>が少なくアルカリ土類酸化物が多いため、失透温度が作業温度よりもかなり高くフロート法による成形が難しく、かつ、比重が3.0を越えているためPDP用基板としては実用的ではない。また、特開平9-301732号公報や特開平9-301733号公報に開示のガラスは比重が軽く、失透温度は転移点より低いものの、熔融温度が1700℃に近く、作業温度が1200℃以上であるため、フロート法で溶融、成形するのは困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のガラス組成物が有する問題点を解決するために得られたものであり、フロート法による溶融、成形に適しかつ、とりわけPDP用に適した耐熱性と膨張率を有するガラス組成物を得ることを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1は、重量%で表示して下記の組成であり、

SiO<sub>2</sub>: 50~54.9

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10.5~18

ZrO<sub>2</sub>: 1~6

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~3

Li<sub>2</sub>O: 0~1

Na<sub>2</sub>O: 0~10

K<sub>2</sub>O: 0~15

MgO: 0~8

CaO: 4~8

SrO: 0~4

BaO: 3~12

TiO<sub>2</sub>: 0~3

ZnO: 0~2

SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~1

SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>: 70.1以上

Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: 6~19

MgO+CaO+SrO+BaO: 10~19

かつ、50~350℃の平均膨張率が75~95×10<sup>-7</sup>/℃、転移点が650℃以上である耐熱性ガラス組成物である。

【0009】請求項2は、請求項1において、ガラスの熔融温度が1600℃以下、失透温度が1135℃以下、失透温度が作業温度よりも低いことを特徴とする。

【0010】請求項3は、請求項1または2において、

重量%で表示して下記の組成であり、

SiO<sub>2</sub>: 52.5~54.5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 11.0~15

ZrO<sub>2</sub>: 2.5~5.5

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~2

Li<sub>2</sub>O: 0~0.5

Na<sub>2</sub>O: 4~7

K<sub>2</sub>O: 4~10

MgO: 0~6

10 CaO: 4~7

SrO: 0~4

BaO: 4~9

TiO<sub>2</sub>: 0~1

ZnO: 0~1

SO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~1

SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>: 70.5以上

Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: 9~15

MgO+CaO+SrO+BaO: 12~19

かつ、50~350℃の平均膨張率が80~90×10<sup>-7</sup>/℃、転移点が660℃以上であることを特徴とする。

【0011】請求項4は、請求項1~3のいずれかにおいて、比重を2.75以下としたことを特徴としている。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明における組成限定理由は以下の通りである。

SiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub>はガラスのネットワークフォーマーである。50重量%未満ではガラスの転移点が低くなる。

30 一方、55重量%以上では溶解性が悪くなりフロート法での成形が困難になる。従って50~54.9重量%、さらには52.5~54.5重量%の範囲が好適に用いられる。

【0013】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの転移点を上げるのに有効な成分である。10.5重量%未満ではガラスの転移点が低下し、一方18重量%を越えると失透が起こりやすくなる。従って10.5~18重量%、さらには11~15重量%の範囲が好適に用いられる。

40 【0014】ZrO<sub>2</sub>: ZrO<sub>2</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様にガラスの転移点を上げるのに有効な成分である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べて失透の発生を抑える作用がある。1重量%未満ではガラスの転移点の向上の効果が見られず、一方6重量%を越えると熔融ガラス中に未溶解成分として残存する。従って1~6重量%、さらには2.5~5.5重量%の範囲が好適に用いられる。

【0015】SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>の含有量を70.1重量%以上とすることにより耐候性の向上をはかる。さらには70.5重量%以上とするのが好ましい。

50 【0016】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須成分ではないが、熔

解性向上に有効である。しかし、5重量%を越えると熱膨張率が小さくなる。従って0~5重量%、さらには0~2重量%が好適に用いられる。

【0017】 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O}$ は必須成分ではないが溶解性向上に有効である。しかし、1重量%を越えるとガラスの転移点が低下しすぎてしまう。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ との相互作用で失透が起こりやすくなる。従って0~1重量%、さらには0~0.5重量%の範囲が好適に用いられる。

【0018】 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ は必須成分ではないが溶解性向上に有効なだけでなく、膨張率を増加させるのにも有効である。さらに $\text{K}_2\text{O}$ との相互作用によりガラスの体積抵抗を向上させる。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ とは異なり $\text{Al}_2\text{O}_3$ との相互作用により失透を起こし易くすることはない。しかし、10重量%を越えると転移点が低下しすぎる。従って0~10重量%、さらには4~7重量%の範囲が好適に用いられる。

【0019】 $\text{K}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ は $\text{Na}_2\text{O}$ と同様に必須成分ではないが溶解性向上に有効なだけでなく、膨張率を増加させるのにも有効である。さらに $\text{Na}_2\text{O}$ との相互作用によりガラスの体積抵抗を向上させる。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ とは異なり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ との相互作用により失透を起こし易くすることはない。しかし、15重量%を越えると転移点が低下しすぎる。従って0~15重量%、さらには4~10重量%の範囲が好適に用いられる。

【0020】 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は溶解性に関係し、その合計量は特に膨張率を増加させることと関係する。合計量が6重量%未満では、膨張率が小さくなり、失透が起こりやすくなる。一方19重量%を越えると転移点が低下するか、もしくは失透が起こりやすくなる。従って6~19重量%、さらには9~15重量%の範囲が好適に用いられる。

【0021】 $\text{MgO} : \text{MgO}$ は必須成分ではないが溶解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。しかし、8重量%を越えると失透が起こりやすくなる。従って0~8重量%、さらには0~6重量%の範囲が好適に用いられる。

【0022】 $\text{CaO} : \text{CaO}$ は $\text{MgO}$ と同様に溶解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。4重量%未満ではその効果が十分ではない。一方、8重量%を越えると失透が起こりやすくなる。従って4~8重量%、さらには4~7重量%の範囲が好適に用いられる。

【0023】 $\text{SrO} : \text{SrO}$ は必須成分ではないが溶解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。しかし、4重量%を越えると失透が起こりやすくなるとともに比重が大きくなる。従って0~4重量%の範囲が好適に用いられる。

【0024】 $\text{BaO} : \text{BaO}$ は溶解性向上に有効である。しかし、3重量%未満ではその効果は十分ではな

い。一方、12重量%を越えると比重が大きくなる。従って0~12重量%、さらには4~9重量%の範囲が好適に用いられる。

【0025】 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} : \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ はガラスの溶解性向上と関係する。合計量で10重量%未満では所望の溶解性が得られない。一方、19重量%を越えると失透し易くなる。従って10~19重量%、さらには12~19重量%の範囲が好適に用いられる。

10 【0026】 $\text{TiO}_2 : \text{TiO}_2$ は必須成分ではないが化学的耐久性向上に効果がある。3重量%を越えるとガラスが着色するので好ましくない。従って0~3重量%、さらには0~1重量%の範囲が好適に用いられる。

【0027】 $\text{ZnO} : \text{ZnO}$ は必須成分ではないが溶解性向上に有効である。しかし、2重量%を越えると、揮発が大きくガラス溶融炉の寿命を短くする。従って0~2重量%、さらには0~1重量%の範囲が好適に用いられる。

20 【0028】 $\text{SO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ は必須成分ではないが清澄剤として用いられる。使用量としては1重量%以下が好ましい。

【0029】本発明においては、ガラスの透過率を調整し、PDPの表示コントラストを上げるために、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Ce等の酸化物を着色成分として添加しても良い。

30 【0030】PDPを製造するとき用いるシーリングフリット等の膨張率とマッチングさせるために、50~350℃の平均膨張率が $75 \sim 95 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが必要である。さらには $80 \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。またPDPの製造工程中の熱処理での熱収縮を許容範囲以下におさえるために、転移点は650℃以上が必要であり、660℃以上が好ましい。

【0031】次に、本発明を実施例と比較例により説明する。

#### 実施例

ガラス成分を表1の目標組成となるようにガラス原料を調合した。このとき清澄剤としてボウ硝を用いた。調合したバッチをルツボに投入し、1600℃で4時間溶融した後流し出して冷却した。このようにして得られたガラス試料の溶融温度(粘度 $10^2$ ポアズの温度)、作業温度(粘度 $10^4$ ポアズの温度)、失透温度、膨張率、転移点を測定した。

40 【0032】溶融温度および作業温度の測定は以下のようにした。70ccの白金ルツボにガラスを入れて1600℃で溶融して測定サンプルとした。このサンプルを試料引き下げ式高温粘度測定装置にセットして、試料の溶融ガラス中に白金球をつらし、容器ごと試料を引き下げるときに白金球にかかる粘性抵抗を荷重として測定し、各温度での粘度を求めた。900~1600℃の温度範囲で温度と粘度の関係を測定した。

【0033】失透温度の測定は以下のようにした。ガラスを粉碎して2830 $\mu$ mのフルイを通り1000 $\mu$ mのフルイ上に留まったガラス粒25gを計り取り、幅12mm、長さ200mm、深さ9mmの白金製ボートに上記ガラス粒を敷き詰め、ボートの長さ方向に適当な温度勾配を持つように温度設定された炉内で2時間保持する。炉から取り出した白金ボートを自然放冷させた後に、白金ボート上のガラスを50倍の望遠鏡を用いて観察し、失透が発生している最高温度を持って失透温度とした。

【0034】膨張率の測定は以下のようにした。直径5mm、高さ15mmの円柱状のロッドを作製し、25℃からガラスの降伏点まで、温度とガラスの伸びの関係を測定し、50℃から350℃の間の膨張率を測定した。

【0035】転移点の測定は以下のようにした。膨張率測定時の膨張曲線の最初の屈曲点の前で接線を引き、2本の接線の交点に相当する温度を転移点とした。

【0036】各特性の測定結果を表1に示した。表1か

ら分かるように、実施例1～実施例6のガラス組成物はいずれも、熔融温度は1600℃未満であり、作業温度( $T_w$ )と失透温度( $T_l$ )との関係は、 $T_w - T_l \geq 15$ ℃である。また、ガラスの転移点は660℃以上であり、50～350℃の平均膨張率は $80 \sim 90 \times 10^{-7}$  /℃であった。すなわちこれらのガラス組成は、PDPの製造時に用いるシーリングフリット等の膨張率とのマッチングがよく、PDP等の表示装置のガラス基板として適していることが判明した。

10 【0037】なお、表1および表2の略号は以下の通りである。

N.W.F (ネットワークフォーマー) =  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$

$\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

$\text{R}'\text{O} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$

【0038】

【表1】

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
熔融温度(℃)	1587	1562	1562	1583	1592	1564
作業温度(℃)	1156	1147	1163	1164	1180	1164
転移点(℃)	671	669	683	687	669	685
失透温度(℃)	1112	1110	1113	1115	1102	1121
膨張率 ( $\times 10^{-7}$ /℃)	86.4	88.3	85.9	82.6	88.0	84.6
比重(g/ $\text{mm}^3$ )	2.71	2.74	2.72	2.74	2.71	2.73
$\text{SiO}_2$	53.5	53.0	54.0	53.0	54.0	54.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.0	13.0	13.0	13.0	12.0	13.0
$\text{ZrO}_2$	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
$\text{Li}_2\text{O}$	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\text{Na}_2\text{O}$	5.4	6.0	5.5	5.0	4.5	5.0
$\text{K}_2\text{O}$	5.0	5.5	5.5	6.0	7.5	5.0
$\text{MgO}$	3.5	2.5	4.0	2.0	5.0	4.4
$\text{CaO}$	4.0	4.0	4.4	6.0	4.0	4.5
$\text{SrO}$	3.5	4.0	3.5	3.5	1.0	4.0
$\text{BaO}$	8.0	7.0	5.0	6.4	7.0	6.0
$\text{TiO}_2$	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
$\text{ZnO}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
N.W.F	70.5	71.0	72.0	71.0	71.0	71.0
$\text{R}_2\text{O}$	10.5	11.5	11.0	11.0	12.0	10.0
$\text{R}'\text{O}$	19.0	17.5	16.9	17.9	17.0	18.9

【0039】

【表2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
----	------	------	------	------

9	10			
熔融温度(℃)	1222	1256	1690	1663
作業温度(℃)	924	951	1220	1203
転移点(℃)	666	670	675	660
失透温度(℃)	1321	1265	1197	1188
膨張率( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	82.0	87.0	87.0	81.0
比重( $\text{g}/\text{mm}^3$ )	3.05	3.42	2.42	2.50
-----				
SiO <sub>2</sub>	43.0	37.0	62.8	63.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	12.0	16.5	7.9
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
Li <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	1.0	1.0	6.7	1.9
K <sub>2</sub> O	0.0	0.0	10.2	13.2
MgO	7.5	5.0	3.4	3.8
CaO	7.5	5.0	0.3	7.8
SrO	16.0	20.0	0.0	0.8
BaO	16.0	20.0	0.0	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0
N.W.F	52.0	49.0	79.3	71.3
R <sub>2</sub> O	1.0	1.0	16.9	15.1
R' O	47.0	50.0	3.7	13.6
=====				

## 【0040】比較例

表2に示した比較例1～比較例4のガラス組成物を実施例と同様の方法で作製し、得られたガラス試料の熔融温度、作業温度、失透温度、転移点、熱膨張率を測定した。各特性は実施例と同じ方法で測定した。比較例1および比較例2のガラスは、それぞれ特開平9-255355号公報および特開平9-255356号公報に開示されている組成であり、作業温度に対して失透温度が200℃以上も高く、失透しやすいガラスであり、フロート法で熔融、成形することが困難なガラスであることが分かった。また、比重が3.0を越えており、軽量化が要求されるPDP用のガラスとして好ましくないことが分かった。

【0041】一方比較例3および比較例4のガラスは、それぞれ特開平9-301732号公報および特開平9-301733号公報に開示されている組成で、作業温度に対して失透温度が低く比重も小さいものの、熔融温

度が1700℃近くで、作業温度が1200℃以上のためフロート法の溶解窯では熔融が困難である。

## 【0042】

【発明の効果】本発明のガラス組成物は転移点が高いので、PDP用のガラス基板として用いたとき、PDP製造工程で受ける熱処理によって生じるガラスの熱収縮量を小さく抑制できる。このため大型あるいは高精細のPDPの製造に必要なガラスの寸法の熱安定性を確保できる。また本発明のガラス組成物からなるガラス基板は、膨張率の値が所定範囲内であるため、PDPの製造にすでに用いられてるガラスフリット等の部材との熱的マッチングがよく、気密等で信頼性のあるPDPを製造できる。

【0043】さらに、本発明のガラス組成物は、熔融温度、失透温度、作業温度が所定範囲に選ばれているので、フロート法で失透物生成などの熔融欠点を生ずることなく熔融でき、それを板状に成形することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 弘之

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA18 BB01 DA06 DB04 DC01  
DC02 DC03 DD01 DE01 DE02  
DE03 DF01 EA01 EA02 EB01  
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03  
ED01 ED02 ED03 EE03 EF01  
EF02 EF03 EG03 EG04 FA01  
FB01 FB02 FB03 FC03 FD01  
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01  
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01  
GB02 GC01 GD01 GE01 HH01  
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11  
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
MM27 NN30 NN31  
5C040 GA09 JA40 KA10 KB11 MA22  
MA25